

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

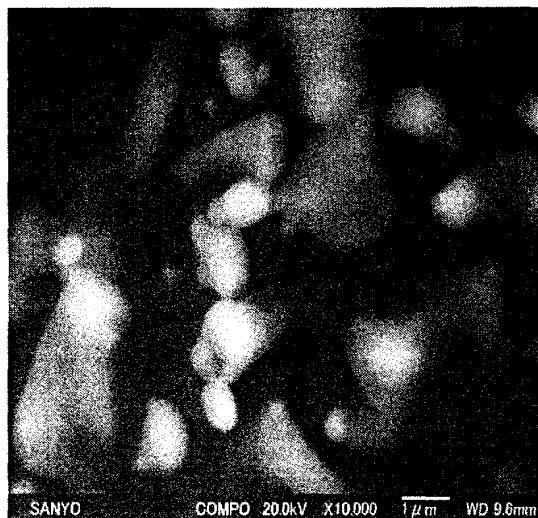
(10) 国際公開番号  
WO 2005/093880 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 10/40 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003723 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 康文 (TAKA-HASHI, Yasufumi) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市  
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005) 西区前開南町 2-4-2-1 0 2 Hyogo (JP). 木下 晃  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (KINOSHITA, Akira) [JP/JP]; 〒6512116 兵庫県神戸  
(26) 国際公開の言語: 日本語 市西区南別府 1-2 1-1-2 0 2 Hyogo (JP). 戸出 晋  
(30) 優先権データ: 吾 (TODE, Shingo) [JP/JP]; 〒6520047 兵庫県神戸市兵  
特願2004-094475 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP 庫区下沢通 6-1-2 9-4 0 5 Hyogo (JP). 長谷川 和  
特願2004-320394 2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004) JP 弘 (HASEGAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6520047 兵庫県  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機 神戸市兵庫区下沢通 6-1-2 9-8 0 3 Hyogo (JP).  
株式会社 (SANYO ELECTRIC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒 藤本 洋行 (FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6530014  
5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka 兵庫県神戸市長田区御蔵通 2-1 3-1-1 0 8 Hyogo  
(JP). (JP). 中根 育朗 (NAKANE, Ikuro) [JP/JP]; 〒6540102 兵  
庫県神戸市須磨区東白川台 4-1-2 6 Hyogo (JP). 藤  
谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸  
市西区前開南町 2-1 2-1 5-4 0 6 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein the charging final voltage can be set at 4.3 V or higher without deteriorating charge/discharge cycle characteristics and thermal stability, and thus the charge/discharge capacity can be improved. A nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material and a nonaqueous electrolyte is characterized in that a mixture of a lithium-transition metal complex oxide A wherein at least both of Zr and Mg are contained in  $\text{LiCoO}_2$  and a lithium-transition metal complex oxide B having a lamellar structure and containing at least both of Mn and Ni as transition metals is used as the positive electrode active material.

(57) 要約: 充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を 4.3 V 以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を得る。正極活物質を含む正極と、負極活

[続葉有]



WO 2005/093880 A1



(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に少なくともZrとMgの両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることを特徴としている。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に関するものである。

## 背景技術

[0002] 近年、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、金属リチウム、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

[0003] 上記リチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウムコバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

[0004] コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、炭素材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1〜4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50〜60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量(利用率)を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。

[0005] しかしながら、電池の充電終止電圧を高めると、 $\text{LiCoO}_2$ の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の4.1〜4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になるという問題があった。

[0006] 一方、 $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物のうち、遷移金属としてMn及びNiを含むものも検討されており、また、Mn、Ni及びCoの3種類の遷移金属元素を全て含む材料系も盛んに検討がなされてきた(例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献1など)。

[0007] Mn、Ni及びCoを含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、MnとNiの組成が等

しい化合物が、充電状態(高い酸化状態)でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている(非特許文献2など)。また、MnとNiが実質的に等しい複合酸化物が、 $\text{LiCoO}_2$ と同等の4V近傍の電圧を有し、かつ高容量で優れた充放電効率を示すことが報告されている(特許文献3)。

[0008] このようなMn、Ni及びCoを含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池では、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くした場合においても、充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

[0009] しかしながら、Mn、Ni及びCoを含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池について、本発明者らが検討したところ、充電終止電圧を高めると、正極活物質の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなり、充放電サイクルによる電池の容量低下は、従来の4.1〜4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になることがわかった。

特許文献1:特許第2561556号公報

特許文献2:特許第3244314号公報

特許文献3:特開2002-42813号公報

非特許文献1:Journal of Power Sources 90 (2000) 176-181

非特許文献2:Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)

非特許文献3:第42回電池討論会講演要旨集 P.50〜51

#### 発明の開示

[0010] 本発明の目的は、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

[0011] 本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であり、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に少なくともZrとMgの両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることを特徴としている。

- [0012] 従来の $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用い、充電終止電圧を4.3V以上に高めた場合に、充放電サイクル特性が低下する理由について、その詳細は明らかではないが、充電時に酸化状態が高くなったCoが活物質表面で触媒的に作用して生じる電解液の分解や、 $\text{LiCoO}_2$ の結晶構造の破壊などが原因しているものと推測される。本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物Aは、 $\text{LiCoO}_2$ にZrとMgを含有させることにより、Coの酸化状態が変化し、電解液の分解あるいは $\text{LiCoO}_2$ の結晶構造の破壊が低減されているものと考えられる。
- [0013] リチウム遷移金属複合酸化物Aは、上述のように、充電終止電圧を高めた場合においても、良好な充放電サイクル特性を示すものである。一方、リチウム遷移金属複合酸化物Bは、高い熱安定性を示すものである。本発明においては、このようなリチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの優れたサイクル特性と、リチウム遷移金属複合酸化物Bの優れた熱安定性とを共に有する正極活物質とすることができる。従って、本発明によれば、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。
- [0014] 本発明においては、Zrが化合物としてリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることが好ましい。すなわち、Zrの化合物がリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着することにより、Zrがリチウム遷移金属複合酸化物Aに含まれていることが好ましい。また、Zrの化合物は、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることが好ましい。Zrが、リチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの結晶構造の安定化に寄与するのではなく、充放電時のリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面でのリチウムイオン及び電子の授受を容易にし、劣化反応である電解液の酸化分解を抑制できるものと考えられる。
- [0015] また、Mgを添加すると、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aの両方にMgが拡散するとともに、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aとが強固に焼結されることが確認されている。従って、Mgの添加により、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aの接合状態が強くなり、電解液の分解抑制の効果が

大幅に向上するものと考えられる。

- [0016] リチウム遷移金属複合酸化物Aとしては、例えば、化学式： $\text{Li Co}_{\frac{a}{1-x-y-z}} \text{Zr Mg M O}_{\frac{x}{y} \frac{z}{z} 2}$  (式中、MはAl、Ti、及びSnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、x、y及びzは、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $0 < x + y + z \leq 0.03$ を満たす。)で表されるものを挙げることができる。z > 0の場合、MはAlであることが特に好ましい。
- [0017] リチウム遷移金属複合酸化物Bは、遷移金属としてCoを含むことが好ましく、さらにはMnの量とNiの量が実質的に等しいことが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物BのMn量とNi量は、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いMnの性質と、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いNiの性質とを最もバランスさせるため、実質的に等しいことが好ましい。
- [0018] リチウム遷移金属複合酸化物Bとしては、例えば、化学式： $\text{Li Mn}_b \text{Ni}_s \text{Co}_t \text{O}_2$  (式中、b、s、t及びuは、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.5$ 、 $u \geq 0$ を満たす。)で表されるものを挙げるができる。
- [0019] 正極活物質に占めるリチウム遷移金属複合酸化物Aの割合は、51〜90重量%の範囲内であることが好ましく、70〜80重量%の範囲内であることがさらに好ましい。従って、リチウム遷移金属複合酸化物Bの割合は、49〜10重量%の範囲内であることが好ましく、30〜20重量%の範囲内であることがさらに好ましい。このような範囲内に設定することにより、電池の充放電サイクル特性と、熱安定性の両方を得ることができる。
- [0020] 本発明において、充電終止電圧を上昇させて電池の容量を向上させる場合、設計基準となる充電終止電圧において、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量／正極充電容量)は、1.0〜1.2の範囲であることが好ましい。このように、正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。すなわち、充電終止電圧を4.3Vに設計する場合、または4.4Vに設計する場合のいずれにおいても、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量／正極充電容量)は、1.0〜1.2の範囲内であることが好ましい。なお、この場合の負極活物質は金属リチウム以外の活物質である。また、充電終止電圧が4.4Vより高いと、電解液の分解や正極の崩壊の

抑制効果が十分ではなくなるため、充電終止電圧は4.4V以下であることが好ましい。

[0021] 本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとして、メチルエチルカーボネートを含むことにより、電池の放電特性が特に良好となるため、メチルエチルカーボネートを含むことが好ましい。

[0022] 一般に、環状カーボネートは、高い電位において分解を生じやすいので、4.3V以上の高い電圧で電池を充電する場合、溶媒中の環状カーボネートの含有割合は10～50体積%の範囲内であることが好ましい。負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート(EC)を用いることが好ましい。しかしながら、エチレンカーボネートは、高い電位で分解を生じやすいので、高い電位における分解を抑制するためには、エチレンカーボネートの代わりに、より酸化分解しにくいプロピレンカーボネート及び／またはブチレンカーボネートを用いてもよい。また、エチレンカーボネートなどの環状カーボネートの混合割合を低くしてもよい。

[0023] 本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{Cl}_{12}$  など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸リチウム) が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 $\text{LiPF}_6$  の存在下では、 $\text{LiPF}_6$  が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$  を用いることが好ましい。

[0024] また、本発明においては、正極に導電剤を含有させることができる。導電剤として炭

素材料が含有される場合、該炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることが好ましい。これは、特に高い充電終止電圧で充電する際、炭素材料の表面上で電解液が分解しやすいからである。

- [0025] 本発明に従い、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ に少なくともZrとMgの両方を含有させたりリチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって非水電解質二次電池の充放電容量を高めることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]図1は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のSEM反射電子像を示す図(図中のスケールは1  $\mu\text{m}$ を示す)である。

[図2]図2は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のTEM像を示す図(図中のスケールは0.1  $\mu\text{m}$ を示す)である。

[図3]図3は図2におけるスポット1でのEDS測定結果を示す図である。

[図4]図4は図2におけるスポット2でのEDS測定結果を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0027] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能なものである。

#### [0028] [実験1]

##### (実施例1)

[ $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の作製]

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及びMgOを、Li:Co:Zr:Mgのモル比が100:99:0.5:0.5となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉砕することにより、平均粒子径が約14  $\mu\text{m}$ である $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。

#### [0029] [ $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の作製]

$\text{LiOH}$ と、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを、Liと遷移金属全



体のモル比が100:100になるようにして石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて1000℃で20時間熱処理し、その後粉砕することにより、平均粒子径が約5  $\mu$  mの $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を得た。

[0030] 〔正極の作製〕

以上のようにして得られた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が7:3となるように石川式らいかい乳鉢にて混合し、正極活物質を得た。次に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させ、さらに正極活物質と、導電剤としての炭素とを、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

[0031] 〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質として人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

[0032] 〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3:7で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$ をその濃度が1mol/リットルとなるよう溶解して、電解液を作製した。

[0033] 〔電池の作製〕

このようにして得た正極及び負極を、セパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、Ar雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、電池規格サイズとして、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmの非水電解質二次電池A1を得た。

[0034] ここで、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を4.4Vとした場合の対向する部分における正極と負極の充電容量比(負極の充電容量/正極の充電容量)が、1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、

以下の実施例及び比較例においても同様である。

[0035] [熱安定性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池A1を650mAの定電流で、電圧が4.45Vに達するまで充電し、さらに、4.45Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した。その後室温から設定温度まで、毎分5℃の速度で電池を加熱し、設定温度で2時間保持することにより、熱安定性の評価を行った。

[0036] [充放電サイクル特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池A1を650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が設定電圧に達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

[0037] (実施例2)

正極の作製において、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{C}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が8:2となるように混合した以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池A2を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

[0038] (実施例3)

[ $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ の作製]

正極の作製において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、Li:Co:Zr:Mg:Alのモル比が100:97.8:0.2:1.0:1.0となるように石川らいい乳鉢に混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉砕することにより、平均粒子径が約12μmである $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を得た。

[0039] [電池の作製]

得られた $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が7:3になるように混合したこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池A3を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

[0040] (実施例4)

正極の作製において、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{C}_{0.33}\text{O}_2$

。  $\text{O}_{0.34} \text{O}_2$  とを、重量比が6:4になるように混合したこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池A4を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

[0041] (比較例1)

正極の作製において、正極活物質として  $\text{LiCo}_{0.99} \text{Zr}_{0.005} \text{Mg}_{0.005} \text{O}_2$  のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池X1を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

[0042] (比較例2)

正極の作製において、正極活物質として  $\text{LiMn}_{0.33} \text{Ni}_{0.33} \text{Co}_{0.34} \text{O}_2$  のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池X2を作製し、充放電サイクル特性の評価を行った。

[0043] 上記のようにして作製した実施例1～4の非水電解質二次電池A1～A4及び比較例1の非水電解質二次電池X1の熱安定性の評価結果を表1に示した。また、実施例1～4の非水電解質二次電池A1～A4及び比較例1、2の非水電解質二次電池X1、X2の充放電サイクル特性の評価結果を表2に示した。また、表2において100サイクル目放電容量及び300サイクル目放電容量の欄に記載したカッコ内は、初期放電容量に対する容量維持率である。

[0044] [表1]

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	熱安定性		
			160℃	170℃	180℃
実施例 1	A1	30%	---	異常なし	発火
実施例 2	A2	20%	---	異常なし	発火
実施例 3	A3	30%	---	異常なし	発火
実施例 4	A4	40%	---	異常なし	発火
比較例 1	X1	0%	異常なし	発火	---

[0045] [表2]

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	放電 カット電圧	初期 放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	300 サイクル目 放電容量 (mAh)
実施例 1	A1	30%	3.1V	658.0	616.4 (93.7%)	585.5 (89.0%)
実施例 2	A2	20%	3.1V	666.6	620.4 (93.1%)	591.1 (88.7%)
実施例 3	A3	30%	3.1V	662.5	621.5 (93.8%)	590.3 (89.1%)
実施例 4	A4	40%	3.1V	694.4	651.3 (93.8%)	536.1 (77.2%)
比較例 1	X1	0%	2.75V	678.9	639.1 (94.1%)	619.8 (91.3%)
比較例 2	X2	100%	3.1V	552.7	461.7 (83.5%)	274.3 (49.6%)

[0046] 表1に示す実施例1〜4と比較例1との比較から明らかなように、4.45Vまで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aのみを用いる場合に比べ、電池の熱安定性が向上することがわかる。

[0047] また、表2に示す実施例1〜4と比較例1及び2との比較から明らかなように、4.4Vまで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Bのみを用いる場合に比べ、充放電サイクル特性が向上することがわかる。このことから、リチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、高い熱安定性と高いサイクル特性の両方が得られることがわかる。

[0048] また、リチウム遷移金属複合酸化物Bを20〜30重量%の割合で混合して用いた実施例1〜3は、300サイクル後において特に優れた容量維持率を示している。このことから、リチウム遷移金属複合酸化物Aの混合割合を70〜80重量%とし、リチウム遷移金属複合酸化物Bの混合割合を30〜20重量%とすることにより、サイクル特性をさらに高めることができることがわかる。

[0049] なお、リチウム遷移金属複合酸化物Bを用いた電池において、放電カット電圧を3.1V以上としているのは、リチウム遷移金属複合酸化物Bを用いた場合、充電終止電圧を4.2Vとしても、放電カット電圧を2.9Vより低くすると、サイクルによる劣化が大

きくなるためである(参考実験を参照)。

[0050] [電子顕微鏡による観察]

実施例1において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を電子顕微鏡で観察した。

[0051] 図1は、実施例1において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のSEM反射電子像であり、図2は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のTEM像である。図1及び図2から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している。

[0052] 図2に示すTEM像における含有金属元素の定性を、EDS(エネルギー分散分光法)により評価した。EDS測定結果を図3及び図4に示す。図3は図2におけるスポット1でのEDS測定結果を示しており、図4は、図2におけるスポット2でのEDS測定結果を示している。図3及び図4から明らかなように、図2のTEM像において、スポット1ではCoがほとんど検出されず、Zrが多く検出されている。一方スポット2では、Zrが全く検出されず、Coが多く検出されている。このことからスポット1の付着粒子は、Zrを含む化合物粒子であり、スポット2はZrを含有しない $\text{LiCoO}_2$ 粒子であることがわかる。すなわち、 $\text{LiCoO}_2$ の粒子の表面の一部にZrの化合物粒子が付着した状態となっており、また $\text{LiCoO}_2$ の粒子の表面は、その大部分(80%以上)が露出した状態であることがわかる。

[0053] また、図3及び図4から明らかなように、Mgは、スポット1及びスポット2の両方で検出されている。従って、Mgは、Zrの化合物粒子と $\text{LiCoO}_2$ の粒子の両方に拡散して含有されていることがわかる。

[0054] [実験2]

(実施例5)

正極の作製において、実施例1と同様にして $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比7:3で混合したものを正極活物質とした非水電解質二次電池B1を作製し、放電カット電圧を2.75Vに変えて充放電サイクル特性を評価した。

[0055] (実施例6)

正極の作製において、実施例3と同様にして $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比で7:3で混合したものを正極活物質として用いた非水電解質二次電池B2を作製し、放電カット電圧を2.75Vに変えて充放電サイクル特性を

評価した。

[0056] [電池B1及びB2の充放電サイクル特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池B1、B2を650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った値を100サイクル目の容量維持率とした。

[0057] このようにして測定した電池B1及びB2の充放電サイクル特性を表3に示す。

[0058] [表3]

電池	リチウム遷移金属複合酸化物 A	100 サイクル目の容量維持率
B1	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$	89.0%
B2	$\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	91.0%

[0059] 表3から明らかなように、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比7:3で混合したものを用いた非水電解質二次電池B2は、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比7:3で混合したものを用いた非水電解質二次電池B1より、放電電圧を2.75Vとした条件での充放電サイクル特性が向上することがわかる。これは、ジルコニウム、マグネシウムを添加したコバルト酸リチウムにさらに第三異元素であるアルミニウムを添加したことにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの充放電サイクルに対する安定性がさらに高まったためと考えられる。

[0060] このようにリチウム遷移金属複合酸化物Aとして、 $\text{LiCoO}_2$ にZrとMgとさらにM(MはAl、Ti、またはSn)を含有させたものを用いることにより、放電カット電圧を2.75Vまで下げた条件での充放電サイクル特性を改善することができる。

[0061] [実験3]

$\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比7:3で混合したものを正極活物質として用いた電池について、電解液の溶媒種が放電負荷特性に及ぼす影

響について検討するため、下記のように溶媒種のみ異なる電池C1及びC2を用いて放電負荷特性を評価した。

[0062] (実施例7)

実施例1と全く同様にして非水電解質二次電池C1を作製し、放電負荷特性を評価した。

[0063] (実施例8)

電解液の作製において、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比3:7で混合し、 $\text{LiPF}_6$ をその濃度が1モル／リットルとなるように溶解して作製した電解液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池C2を作製し、放電負荷特性を評価した。

[0064] [放電負荷特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池C1及びC2を650mAの定電流で、電圧が4.4Vになるまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。その後、上記の充電条件にて再度充電し、2600mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。このようにして測定した実施例7及び8の非水電解質二次電池C1及びC2の各条件での放電容量と、以下の式で求めた負荷率を表4に示す。

[0065] (負荷率) = (2600mAで放電した際の放電容量) ÷ (650mAで放電した際の放電容量) × 100

[0066] [表4]

電池	650mA での放電容量 (mAh)	2600mA での放電容量 (mAh)
C1	688.1	587.2 (負荷率：85.3%)
C2	690.5	644.7 (負荷率：93.4%)

[0067] 表4から明らかなように、電解液の溶媒としてメチルエチルカーボネートを用いた非水電解質二次電池C2は、ジエチルカーボネートを使用した非水電解質二次電池C

1より放電負荷特性が向上することがわかる。これは、ジエチルカーボネートよりも粘度の小さいメチルエチルカーボネートを溶媒に用いることにより、電極への電解液の浸透性やイオン伝導性が向上するためと考えられる。

[0068] 〈参考実験〉

$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを正極活物質として用いた電池について、放電カット電圧がサイクル特性に与える影響について検討するため、下記のように電池を作製し、充電終止電圧を4.2Vとしてサイクル特性の評価を行った。

[0069] [参考電池の作製]

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池Y1、Y2及びY3を作製した。なお、正極活物質及び負極活物質の量を、充電終止電圧を4.2Vとした場合の正極と負極の充電容量比(負極の充電容量/正極の充電容量)が、1.15となるようにした。

[0070] [Y1の充放電サイクル特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池Y1を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が3.1Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

[0071] [Y2の充放電サイクル特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池Y2を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.9Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

[0072] [Y3の充放電サイクル特性の評価]

室温にて、非水電解質二次電池Y3を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

[0073] このようにして測定したY1～Y3の室温サイクル特性を表5に示す。



[0074] [表5]

電池	放電カット電圧	500 サイクル目の容量維持率
Y1	3.1V	90.2%
Y2	2.9V	85.4%
Y3	2.75V	38.9%

[0075] 表5から明らかなように、放電カット電圧を2.9Vより低い2.75Vとすると、サイクル特性は、著しく低下する。正極活物質として用いる、MnとNiを含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物Bは、黒鉛負極に対して初期充放電効率が低い、電池の放電末期に正極の電位が大きく低下する。一般的に、 $\text{Li Mn}_a \text{Ni}_b \text{Co}_b \text{O}_{(1-2b)_2}$  ( $0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ) で表される化合物では、Mnの酸化数は4価 ( $\text{Mn}^{4+}$ ) であり、充放電時にはMnの酸化状態は変化しないと考えられている(非特許文献3など)。しかし、前述のように正極の電位が大きく低下した場合、正極中の  $\text{Mn}^{4+}$  の一部が還元されて不安定な  $\text{Mn}^{3+}$  となり、 $\text{Mn}^{3+}$  は不均化反応を起こして  $\text{Mn}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  を生じると考えられる。しかしながら、 $\text{Mn}^{2+}$  は電解液を構成する溶媒と錯体を作って溶解しやすいため、正極表面から溶出し、負極上に析出したと考えられる。このようにして正極表面からMnが溶出することによって表面の結晶構造が崩壊し、その結果、正極-電解液界面の抵抗が上昇して容量劣化が起こったものと推察される。

[0076] 本発明の実施例において、 $\text{LiMn}_{0.33} \text{Ni}_{0.33} \text{Co}_{0.34} \text{O}_2$  を用いた電池については、放電時の終止電圧を3.1Vにすることにより、放電末期における正極電位の低下が抑えられ、その結果Mnの溶出が抑制されることにより、容量劣化が低減され、室温サイクル特性に与える放電カット電圧の影響が排除されている。

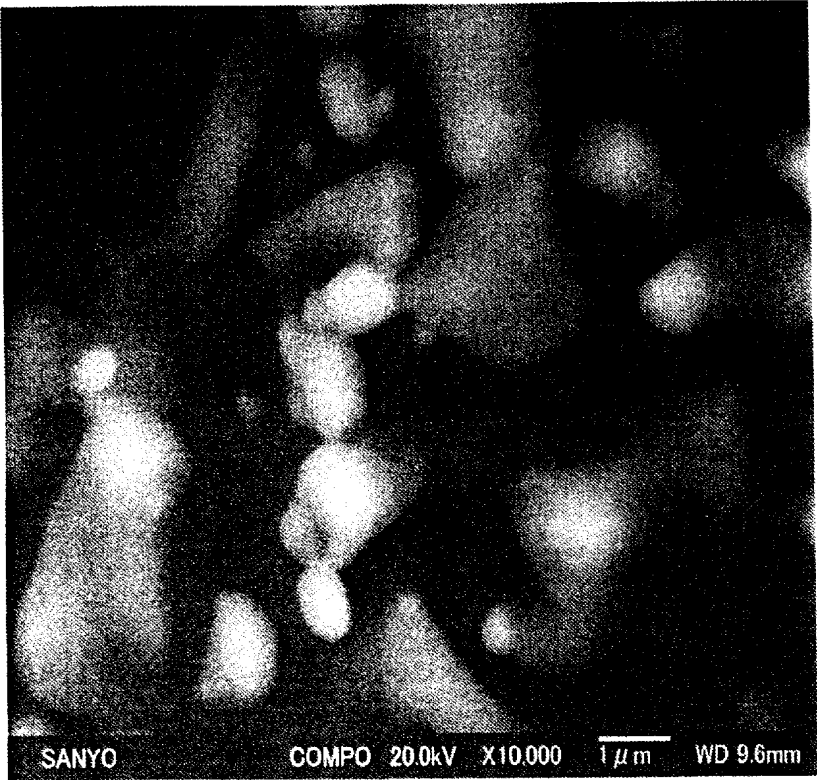
## 請求の範囲

- [1] 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、  
前記正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  に少なくともZrとMgの両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [2] 前記リチウム遷移金属複合酸化物Aが、化学式： $\text{Li Co}_{\frac{a}{1-x-y-z}} \text{Zr}_x \text{Mg}_y \text{M}_z \text{O}_2$  (式中、MはAl、Ti、及びSnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、x、y及びzは、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $0 < x + y + z \leq 0.03$ を満たす。)で表されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [3] 前記リチウム遷移金属複合酸化物Aに含まれるZrが、化合物としてリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物Aに含まれるZrの化合物が、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物Bが、化学式： $\text{Li Mn}_b \text{Ni}_s \text{Co}_t \text{O}_2$  (式中、b、s、t及びuは、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.5$ 、 $u \geq 0$ を満たす。)で表されることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記リチウム遷移金属複合酸化物BのMn量とNi量が、モル比で実質的に等しいことを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記正極活物質のうち、リチウム遷移金属複合酸化物Aの占める割合が、51〜90重量%であることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [8] 充電終止電圧を4.3Vとした場合の、正極と負極の充電容量比が、1.0〜1.2となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求

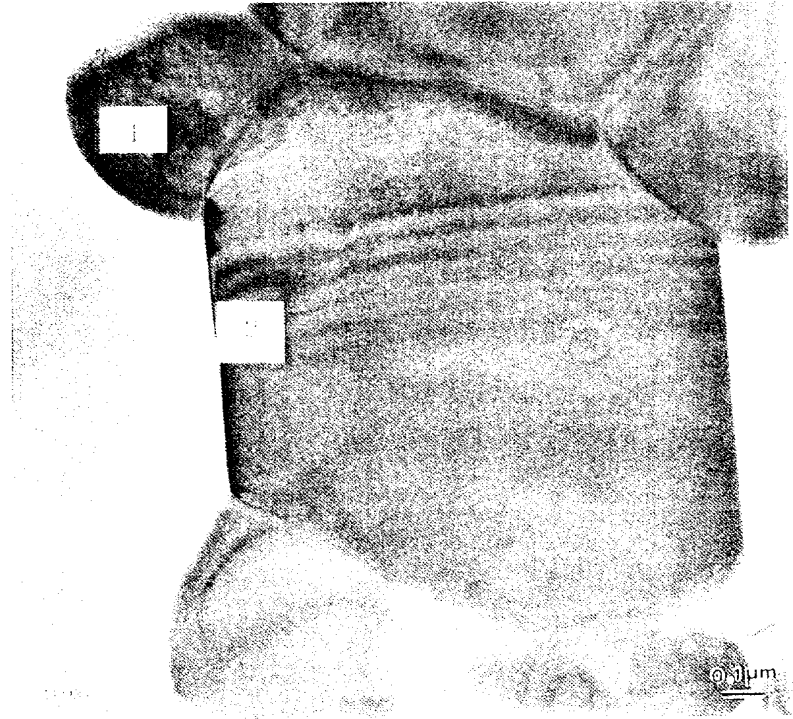
項1〜7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

- [9] 充電終止電圧を4.4Vとした場合の、正極と負極の充電容量比が1.0〜1.2となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項1〜7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

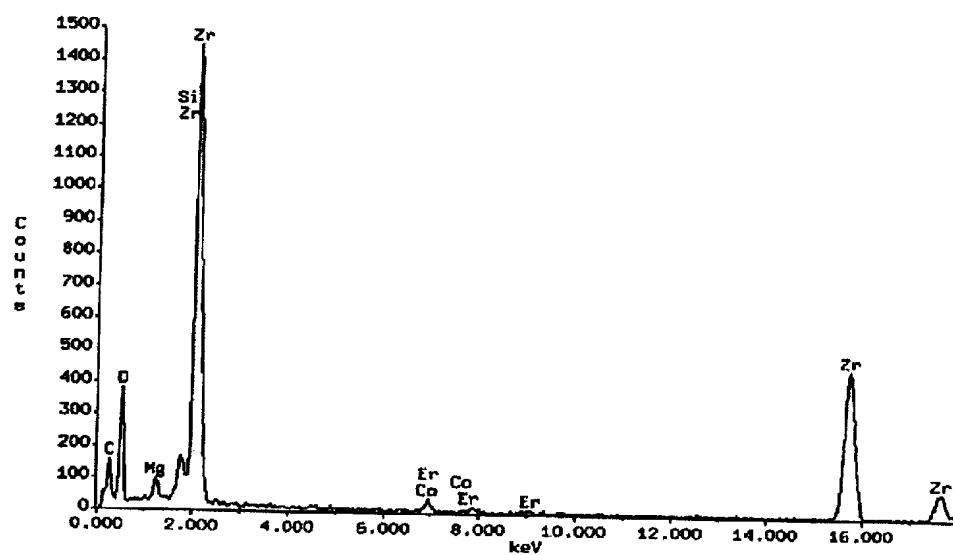
[図1]



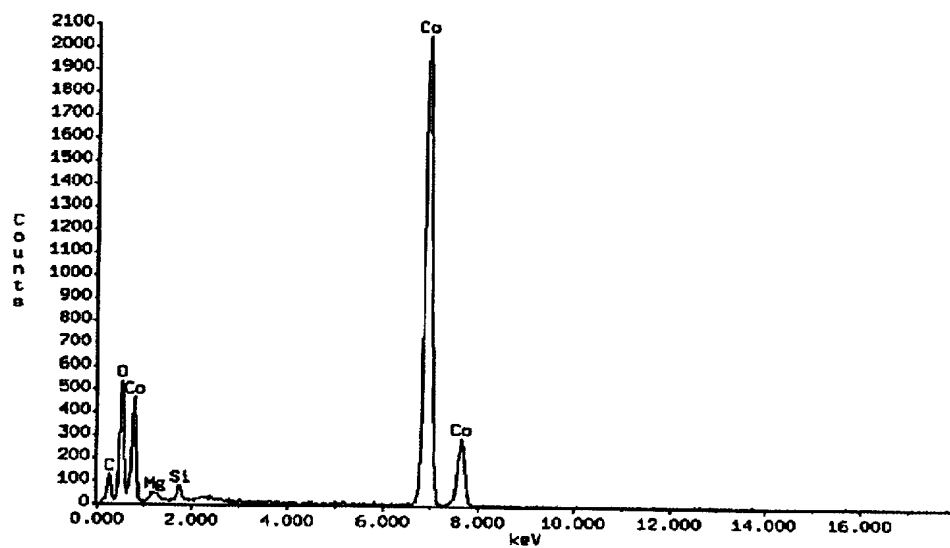
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003723

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-203631 A (Sony Corp.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims 1, 2 & US 2004/76882 A1 & EP 1465271 A	1-9
A	JP 2004-31165 A (Sony Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2002-319398 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claim 1 (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May, 2005 (20.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-47180 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claim 1 (Family: none)	1-9
E,A	JP 2005-129489 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 May, 2005 (19.05.05), Claim 1 (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-203631 A (ソニー株式会社) 2003.07.18, 請求項1, 2 & US 2004/76882 A1 & EP 1465271 A1	1-9
A	JP 2004-31165 A (ソニー株式会社) 2004.01.29, 請求項1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-319398 A (松下電器産業株式会社) 2002.10.31, 請求項1 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

結城 佐織

4 X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-47180 A (日本電池株式会社) 2004.02.12, 請求項1 (ファミリーなし)	1-9
E, A	JP 2005-129489 A (三洋電機株式会社) 2005.05.19, 請求項1 (ファミリーなし)	1-9